

PAT-NO: JP404238810A

DOCUMENT- IDENTIFIER: JP 04238810 A

TITLE: LAMELLAR SILICA-METAL OXIDE POROUS MATERIAL
AND
PRODUCTION THEREOF

PUBN-DATE: August 26, 1992

INVENTOR- INFORMATION:

NAME

INAGAKI, SHINJI
FUKUSHIMA, YOSHIAKI
OKADA, AKANE
KATO, CHUZO
KURODA, KAZUYUKI

ASSIGNEE- INFORMATION:

NAME

TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP03014702

APPL-DATE: January 14, 1991

INT-CL (IPC): C01B033/32, C01B033/12, B01J029/02, C01B033/20

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the porous material having excellent heat resistance and capable of being employed for catalytic reactions and adsorptive reactions targeting high molecular weight molecules and bulky molecules.

CONSTITUTION: A lamellar silica-metal oxide porous material having SiO_2 cross-linking bonds between the lamellar crystals of the silica tetrahedrons, having many fine pores having diameters of $\geq 10\text{\AA}$, and having solid acidity due to bonding of the lamellar crystals with

metal atoms.

The method for producing the lamellar silica-metal oxide porous material

comprises a process for expanding and cross-linking the layers of the lamellar

crystals of the silicon tetrahedrons with an organic compound, a process for

bringing the lamellar crystals of the silica tetrahedrons into contact with a

metal salt to bond the metal atoms to the crystals, and a process for sintering

the product. Since the porous material resists against a temperature of

800°C and has larger pore diameters than those of zeolite, etc., the porous

material can be employed as a cracking catalyst, etc., for high molecular

weight molecules, etc. The porous material can be produced by the production

method, and the sizes of the diameters and distribution of the pores can

arbitrarily be set up.

COPYRIGHT: (C)1992, JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-238810

(43)公開日 平成4年(1992)8月26日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号
C 0 1 B 33/32		6750-4 G
	33/12	6971-4 G
// B 0 1 J 29/02		6750-4 G
C 0 1 B 33/20		6750-4 G

1

技術表示簡所

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-14702

(22) 出願日 平成3年(1991)1月14日

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72) 発明者 稲垣 伸二

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 福嶋 喜章

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 岡田 茜

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1株式会社豊田中央研究所内

最終頁に続く

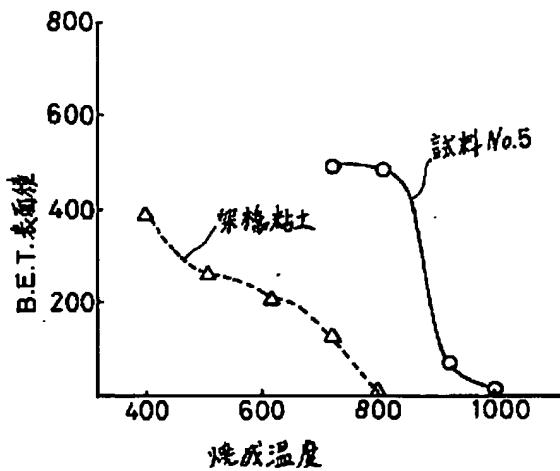
(54) 【発明の名称】 層状シリカー金属酸化物多孔体及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 耐熱性が優れ、高分子量の分子や嵩高い分子を対象とする触媒、吸着反応に使用できる触媒、吸着材を提供する。

【構成】 珪素四面体の層状結晶の間に SiO_2 の層間架橋が形成され、10 Å 以上の径の多数の細孔を備え、且つ前記層状結晶に金属原子が結合することによる固体酸性を備えた層状シリカー金属酸化物多孔体の発明。および、珪素四面体の層状結晶を有機物により層間拡張させるとともに層間架橋を形成させる工程と、珪素四面体の層状結晶に金属塩を接触させて金属原子を結合させる工程と、焼成により仕上げる工程とを含む層状シリカー金属酸化物多孔体の製造方法の発明。

【効果】 前記多孔体は800°Cの温度に耐え、またゼオライト等に比べて細孔の径が大きいので、高分子量の分子等を対象とするクラッキング触媒等に使用できる。前記製造方法により上記多孔体を製造でき、また細孔の径の大きさや分布を任意に設計できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 硅素四面体 Si_4O_4 の層状結晶の間に珪酸の脱水縮合による Si_2O_5 の層間架橋が形成された構造を有するとともに、10 Å以上の径の多数の細孔を備え、且つ前記層状結晶に硅素と異なる金属原子が結合することにより発現した固体酸性を備えていることを特徴とする層状シリカー金属酸化物多孔体。

【請求項2】 次の(a)～(c)の工程を、(a)、(b)を相前後して行った後(c)を行うか、あるいは(a)～(c)～(b)～(c)の順に行うこととする層状シリカー金属酸化物多孔体の製造方法。

(a) 硅素四面体 Si_4O_4 の層状結晶の層間にイオン交換反応で10 Å以上の有機物を導入するとともに、前記層間に Si_2O_5 の層間架橋を形成させる層間拡張工程

(b) 硅素四面体 Si_4O_4 の層状結晶を、硅素と異なる金属の塩と接触させて、層状結晶に前記金属の原子を結合させる金属付加工程

(c) 前記層間拡張工程又は金属付加工程を経た硅素四面体 Si_4O_4 の層状結晶を高温で焼成する焼成工程

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は層状シリカー金属酸化物多孔体及びその製造方法に関し、更に詳しくは、高分子量の対象分子に対して吸着剤や触媒として使用でき、しかも耐熱性が特に優れた層状シリカー金属酸化物多孔体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、触媒や吸着剤として使用されている多孔体の代表的なものとして、ゼオライトがある。ゼオライトは、 $\text{Si}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3$ の系からなり、分子レベルの吸着に適した多数の細孔と、アルミニウムによる固体酸性とを備えていて、各種の吸着剤や触媒等として広く用いられている。ところが、ゼオライトの細孔の径は一般に10 Åに満たないものであり、高分子量の分子や嵩高い分子を細孔内に導入することができないため、これらの分子に対する吸着剤や触媒として用いることができなかった。

【0003】 そして、ゼオライトの上記問題点を改善する目的で、ピラードクレイと称する架橋粘土が合成されている(米国特許出願第836138号参照)。これは、スメクタイト等の粘土鉱物の層間に金属酸化物の架橋を形成した構造を有し、ゼオライトよりも大きい数十Åの細孔を備えているため、高分子量の分子や嵩高い分子を対象とする触媒、吸着反応に用いることができるという利点がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、ピラードクレイの重大な問題点は、その原料がいわゆる構造水を含んだスメクタイト等の粘土鉱物であるため、耐熱性の上限が約600°Cに止まり、それより高い温度で用いれば

構造水の喪失に伴う細孔構造の崩壊を起こすため、例えば800°C付近の温度で用いる必要のある石油の接触分解(クラッキング)触媒や排気ガス浄化用触媒等に利用できないことである。

【0005】 そこで本発明は、高分子量の分子や嵩高い分子を対象とする触媒、吸着反応に用い得る比較的大径の細孔を有し、しかもクラッキング触媒や排気ガス浄化用触媒等に利用し得る耐熱性の優れた吸着、触媒材料と、その製造方法とを提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 (着眼点) 本発明者は、耐熱性の優れた硅素四面体 Si_4O_4 の層状結晶を原料に用い、かつ、これらの原料に特有の層間拡張の困難さを克服することにより細孔の径をゼオライトよりも大きい任意の径に設計し得る多孔体の製造方法を開発すれば上記の課題を解決し得ることに着眼して、本発明を完成した。

【0007】 (第一発明の構成) 第一発明(請求項1に記載の発明)の構成は、硅素四面体 Si_4O_4 の層状結晶

20 の間に珪酸の脱水縮合による Si_2O_5 の層間架橋が形成された構造を有するとともに、10 Å以上の径の多数の細孔を備え、且つ前記層状結晶に硅素と異なる金属原子が結合することにより発現した固体酸性を備えている層状シリカー金属酸化物多孔体である。

【0008】 (第二発明の構成) 第二発明(請求項2に記載の発明)の構成は、次の(a)～(c)の工程を、

(a)、(b)を相前後して行った後(c)を行うか、あるいは(a)～(c)～(b)～(c)の順に行うこととする層状シリカー金属酸化物多孔体の製造方法である。

30 (a) 硅素四面体 Si_4O_4 の層状結晶の層間にイオン交換反応で10 Å以上の有機物を導入するとともに、前記層間に Si_2O_5 の層間架橋を形成させる層間拡張工程

(b) 硅素四面体 Si_4O_4 の層状結晶を、硅素と異なる金属の塩と接触させて、層状結晶に前記金属の原子を結合させる金属付加工程

(c) 前記層間拡張工程又は金属付加工程を経た硅素四面体 Si_4O_4 の層状結晶を高温で焼成する焼成工程。

【0009】

【作用】 (第一発明の作用) 硅素四面体 Si_4O_4 の層状結晶、および Si_2O_5 の層間架橋は極めて耐熱性が優れるため、800°C程度の温度には十分に耐えて細孔構造を維持する。層状結晶に結合した金属原子も熱に対して安定であり、高温下においても固体酸性が維持される。従って、ピラードクレイ等と異なり、第一発明の層状シリカー金属酸化物多孔体はクラッキング触媒や排気ガス浄化用触媒等に使用できる。

【0010】 また、第一発明の層状シリカー金属酸化物多孔体は、上記の耐熱性構造のもとで10 Å以上の径の多数の細孔を備えているので、ゼオライト等と異なり、高分子量の分子や嵩高い分子を対象とする吸着、触媒反

応に用い得る。

【0011】(第二発明の作用)層間拡張工程においては、層間にもともと存在するナトリウムイオンに対するイオン交換反応によって有機物を導入することにより、珪素四面体 Si_4O_4 の層状結晶に特有の層間拡張の困難さが克服される。そして、珪素四面体 Si_4O_4 の層状結晶の層間隔を、有機物の大きさを任意に選択することにより、この大きさに対応した10 Å以上の任意の間隔に拡張することができる。

【0012】金属付加工程においては、珪素四面体層を構成する珪素の一部に対し酸素を介して金属原子が結合することにより、固体酸性の発現が確保される。

【0013】焼成工程においては、前記層間拡張工程で導入された有機物の熱分解による細孔構造と、この細孔構造を支持する SiO_2 による層間架橋の構造と、前記金属付加工工程で珪素四面体層に結合した金属原子の結合構造とが固定される。

【0014】第二発明の各工程が、(a)、(b)を相前後して行った後(c)を行うという順に行われる場合には、イオン交換反応による有機物の導入と、 SiO_2 による層間架橋の形成と、珪素四面体 SiO_4 の層状結晶に対する金属原子の結合とが並行して行われ、次いで一度の焼成工程により層状シリカー金属酸化物多孔体が完成する。

【0015】第二発明の各工程が(a) - (c) - (b) - (c)の順に行われる場合には、前半の(a) - (c)の工程で一旦層状シリカ多孔体の細孔構造および層間架橋構造が形成、固定された後、後半の(b) - (c)の工程で金属原子の結合による固体酸性の発現が行われて層状シリカ-金属酸化物多孔体が完成する。

[0016]

【発明の効果】 (第一発明の効果) 本発明の層状シリカ-金属酸化物多孔体は、ゼオライト等に比べて大きい10 Å以上の径の多数の細孔を備え、且つ固体酸性を備えているので、高分子量の分子や嵩高い分子に対する吸着、触媒剤として使用できる。また、珪素四面体SiO₄の層状結晶の間に珪酸の脱水縮合によるSiO₂の層間架橋が形成された構造を有するので、耐熱性が優れ、例えば800°C付近の温度で用いる必要のあるクラッキング触媒や排気ガス浄化用触媒等に利用することができる。

【0017】(第二発明の効果)又、本発明の層状シリカー金属酸化物多孔体の製造方法は、珪素四面体SiO₄に特有の層間拡張の困難さを克服して層状シリカー金属酸化物多孔体を製造でき、しかもその細孔の径の大きさと分布を任意に設計できる。

[0018]

【実施例】（第一発明の具体例）次に、上記第一発明を更に具体化した具体例について説明する。珪素四面体SiO₄の層状結晶としては、珪素四面体層の層間にナト

リウムイオンを含んだ結晶性層状珪酸ナトリウム、例えばカネマイト $\text{NaHS}_{12}\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、ジケイ酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{Si}_{12}\text{O}_5$ 、マカタイト $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{9} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、アイライト $\text{Na}_2\text{Si}_{18}\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、マガディアイト $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、ケニヤイト $\text{Na}_2\text{Si}_{20}\text{O}_{41} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 等が代表的であるが、これらに限定されない。

【0019】上記の結晶性層状珪酸ナトリウムは、粘土鉱物と異なり構造水を含まず、珪酸の水酸基も層間拡張工程において脱水縮合により SiO_2 の層間架橋の形成に消費される。従って、高温下でもその細孔構造が崩壊しない。結晶性層状珪酸ナトリウムのうち、特にカネマイトのように、層状結晶が単一の珪素四面体層から成るものは単位重量当たりの表面積が大きく、かつ高温の焼成処理等においても単一層構造が崩壊しないので、これを用いて製造した層状シリカー金属酸化物多孔体も表面積が大きくなり、吸着能力や触媒能力が高くなる。カネマイトを用いて製造される層状シリカー金属酸化物多孔体の場合、単一層構造が保持されたままで上下の層が部分的に接合し、非接合部分には有機物に基づく細孔が残されて、全体として蜂の巣状の断面を呈する多孔構造をとる。

【0020】前記細孔の径は、層状シリカー金属酸化物多孔体の製造工程で用いる有機物の大きさによって任意に設計できる。しかし、10Åに満たないものはゼオライトの細孔と大差なく、余り意味がない。なお、細孔の径の上限は限定されないが、200Åを超える細孔は、これに対応する有機物が少なく、あるいは実用上の有効性が少ない。細孔の径の分布も、狭い範囲でほぼ均一に分布していても良く、あるいは、例えば10～40Å程度の広い範囲で分布していても良い。

【0021】 SiO_2 の層間架橋は、前記したように、層間拡張工程において、対向する珪素四面体層中の珪素に結合した水酸基同士の間で脱水縮合が起こることによって形成される。

【0022】固体酸性は、珪素四面体層を構成する珪素の一部に対し、酸素を介して金属原子が結合することにより発現する。従って、この固体酸性はそのままの状態でもいわゆるルイス酸として機能し、またこれに水が付加してプロトンを放出するようになれば、いわゆるブレンステッド酸として機能する。いずれの場合にも、これらの固体酸性によって触媒作用が奏される。

【0023】上記の金属原子として、アルミニウム、ジルコニウム、ガリウム、ベリリウム、マグネシウム、イットリウム、ランタン、スズ、鈴等が用いられる。

【0024】第一発明に係る層状シリカー金属酸化物多孔体の構造解析を行ったところ、まず層間距離については、有機物としてセチルトリメチルアンモニウムクロライドを用いた例において、粉末X線回折で3.8 Åに相当するピークのみが観察された（図1参照）。このピーク

は層間距離に対応するので、層状シリカー金属酸化物多孔体が38Åの層間隔を有する層状構造であることを示している。次に²⁹Si-MAS-NMRでは、原料であるカネマイトがいわゆるQ₃のSi（珪素四面体の4個の酸素原子のうち、1個がフリーである状態）のピークのみを示すのに対し、層状シリカー金属酸化物多孔体はいわゆるQ₄のSi（珪素四面体の4個の酸素原子がいずれもフリーでない状態）のピークのみを示す（図2参照）。図2の結果は、カネマイトでは層間結合が存在しなかったのに対し、層状シリカー金属酸化物多孔体では層間結合が形成され、3次元的なネットワークができていることを示している。又、層状シリカー金属酸化物多孔体の細孔分布を窒素の吸着等温線の測定により求めたところ、約30Åを中心とした、シャープな分布の細孔の存在が確認された（図3参照）。

【0025】（第二発明の具体例）次に、上記第二発明を更に具体化した具体例について説明する。層間拡張工程における有機物の導入は、珪素四面体層の層間に含まれるナトリウムイオンに対するイオン交換反応として、有機物の陽イオンを導入することによりおこなわれる。カネマイト等の結晶性層状硅酸ナトリウムは、粘土と異なり水に対する膨潤性がないため、一般的には層間拡張が困難であるが、上記のイオン交換反応による有機物導入という手段により層間拡張が可能となる。

【0026】上記の有機物陽イオンの種類は特に限定されないが、好ましくは有機オニウムイオン、特にアルキルアンモニウムイオン等が、試料調整の容易さやイオン交換能力の高さ等の点から優れている。有機物の分子サイズや分子量は層間拡張の程度、言い換えれば層状シリカー金属酸化物多孔体における細孔の径を直接に規定するので、有機物の分子サイズや分子量の選択によって細孔の径を自由に設計することができる。

【0027】また、細孔分布についても、単一種類の有機物を用いればその細孔分布を狭い範囲でほぼ均一に設計できるし、分子サイズや分子量の異なる複数種類の有機物を併せて用いれば幅広い細孔分布を持たせることができる。特に前者の場合、例えば重質油のクラッキング等の触媒として用いた時に、細孔と同じ大きさの生成物のみ得られ、精製分離工程を不要化できる等、生成物の選択性に基づく種々の利点がある。

【0028】層間拡張工程は、オートクレーブ等を用いて、やや高めの温度、例えば65°C程度の温度において、やや長い時間をかけて、例えば一週間くらい行うと、層間の拡張や有機物のイオン交換反応が十分に行われ、良好な結果を得る。

【0029】次に、金属付加工工程で用いる金属塩の種類や使用形態は限定されず、例えば珪素四面体SiO₄の層状結晶を金属塩の溶液に浸漬したり、珪素四面体SiO₄の層状結晶の粉末を金属塩の粉末と混合して接触させることができる。金属塩の溶液を用いる場合は、浸漬

を終えた後、次の焼成工程を能率化するため、珪素四面体SiO₄の層状結晶を乾燥しておくと良い。

【0030】焼成工程における焼成は、通常は500～800°C位の温度で数時間行うのが良い。焼成温度が余りに高いと多孔体の構造が崩壊する恐れがあり、逆に焼成温度が余りに低いと多孔体の構造が十分に固定されない恐れがある。焼成環境については別段の限定はなく、空気中で焼成しても良いが、有機物の分解を促進するため、酸素付加やオゾン添加の雰囲気下で焼成しても良い。

【0031】（実施例1）セチルトリメチルアンモニウムクロライドの0.1規定水溶液300mlに、カネマイト3gを加え、テフロン製のオートクレーブ中において65°Cで一週間、容器を振とうしながら加熱した。そして生成物を濾過、水洗した後に乾燥して、カネマイト層間に有機物が導入された層間化合物を得た。この層間化合物の粉末X線回折を測定したところ、層間距離は約41Åであった。次に、50mlのイオン交換水に0.3gのAlCl₃・6H₂Oを溶解させた溶液に対して上記20の層間化合物2gを加え、スターーにより約3時間攪拌した。その後、80°Cの電気炉中に一晩放置して乾燥させた。続いて空気中で700°C、6時間の焼成を行い、本実施例の多孔体（試料No.1）を得た。

【0032】試料No.1の場合における0.3gのAlCl₃・6H₂Oに替え、0.4gのAl(NO₃)₃・9H₂Oを用いた他は試料No.1の場合と同じ内容の操作により、試料No.2の多孔体を得た。

【0033】試料No.1の場合における0.3gのAlCl₃・6H₂Oに替え、0.1gのNaAlO₂を用いた他は試料No.1の場合と同じ内容の操作により、試料No.3の多孔体を得た。

【0034】（実施例2）セチルトリメチルアンモニウムクロライドの0.1規定水溶液300mlに、カネマイト3gを加え、テフロン製のオートクレーブ中において65°Cで一週間、容器を振とうしながら加熱した。そして生成物を濾過、水洗した後に乾燥して、カネマイト層間に有機物が導入された層間化合物を得た。次に、50mlのイオン交換水にAlCl₃・6H₂Oをそれぞれ0.5g、1.0g、1.5g溶解させた3種類の溶液40を準備し、これらの溶液に対してそれぞれ上記の層間化合物2gを加え、スターーにより約3時間攪拌した。その後、80°Cの電気炉中に一晩放置して乾燥させた。続いて空気中で700°C、6時間の焼成を行い、それぞれ試料No.4、5、6の多孔体を得た。

【0035】（実施例3）セチルトリメチルアンモニウムクロライドの0.1規定水溶液300mlに、AlCl₃・6H₂Oをそれぞれ1.2g又は5.0g溶解した2種類の溶液を準備し、これらにカネマイト2gを加え、テフロン製のオートクレーブ中において65°Cで一週間、容器を振とうしながら加熱した。そして生成物を濾

過、水洗した後に乾燥して、カネマイト層間に有機物が導入されるとともに珪素四面体 Si_4O_4 の層状結晶にアルミニウムイオンが結合した層間化合物を得た。これらの層間化合物について空気中で 700°C 、6時間の焼成を行い、それぞれ試料No. 7, 8の多孔体を得た。

【0036】(実施例4) 試料No. 1の場合におけるセチルトリメチルアンモニウムクロライドに代え、それぞれウンデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ノニルトリメチルアンモニウムクロライドを用いた他は試料No. 1の場合と同じ内容の操作により、それぞれ試料No. 9, 10の多孔体を得た。

【0037】(層間距離の評価) 試料No. 1, 9, 10の場合におけるそれぞれの層間化合物の層間距離を粉末X線回折で測定したところ、それぞれ 41\AA , 26\AA , 30\AA であった。

【0038】(細孔の評価) 試料No. 1~10の多孔体について窒素の吸着等温線の測定により、B. E. T. 表面積 (m^2/g) と細孔容量 (ml/g) とを求めたところ、表1のようであった。なお、表1には、比較例としてゼオライト (ZSM-5)、無定形シリカーアルミナ (JRC-SAL2) の測定値、およびピラードクレイの文献値も併せて示した。

【表1】

表1

試料No	B. E. T. 表面積	細孔容量
1	661	0.52
2	465	0.42
3	66.4	0.08
4	410	0.31
5	616	0.50
6	555	0.42
7	596	0.48
8	356	0.37
9	409	0.24
10	677	0.40
ゼオライト	280	0.1
Si-Al	524	0.7
架橋粘土	400	0.3

【0039】(細孔分布の評価) 試料No. 1の多孔体について吸着等温線から細孔分布を求めたところ、図3のようであった。なお、図3には比較例としてゼオライト (ZSM-5)、無定形シリカーアルミナ (JRC-

SAL2) の測定値を併せて示した。

【0040】(固体酸性の評価) 試料No. 1~10の多孔体について NH_3 -TPDスペクトルを測って固体酸性の評価を行った。酸量 (ミリモル/g) を表2に示す。なお、表2には、比較例としてゼオライト (ZSM-5)、無定形シリカーアルミナ (JRC-SAL2) の測定値、およびピラードクレイの文献値も併せて示した。

【表2】

表2

試料No	酸量
1	0.560
2	0.784
3	0.140
4	0.695
5	0.939
6	1.041
7	0.264
8	0.531
9	0.480
10	0.510
ゼオライト	1.160
Si-Al	0.870
架橋粘土	0.353

【0041】(耐熱性の評価) 試料No. 5の多孔体、30 および比較例としてのピラードクレイ (文献値) について、所定の高温下、空気中での6時間の焼成によるB. E. T. 表面積 (m^2/g) の変化を調べて、耐熱性の評価を行った。その結果を図4に示した。

【図面の簡単な説明】

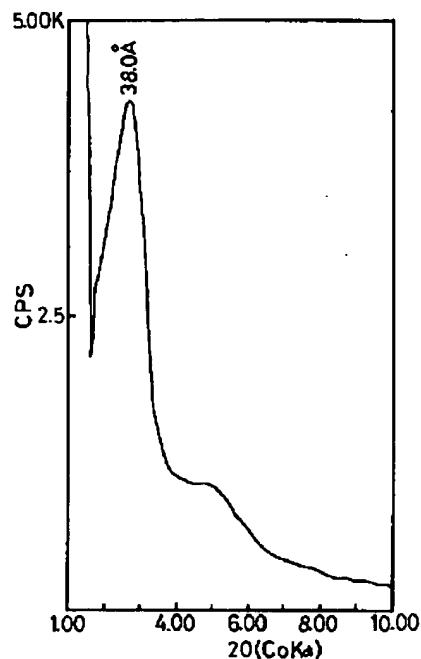
【図1】本発明の層状シリカーカーメタル酸化物多孔体の粉末X線回折の結果を示すグラフである。

【図2】カネマイトと本発明の層状シリカーカーメタル酸化物多孔体との ^{29}Si -MAS-NMRの測定結果を示すグラフである。

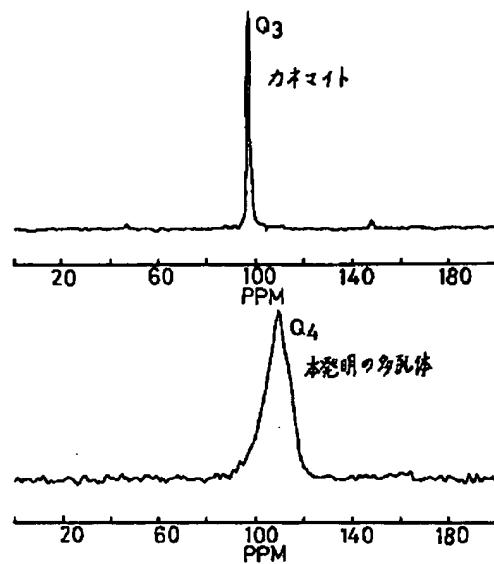
40 【図3】本発明の層状シリカーカーメタル酸化物多孔体、ゼオライト (ZSM-5) および無定形シリカーアルミナ (JRC-SAL2) の細孔分布の測定結果を示すグラフである。

【図4】本発明の層状シリカーカーメタル酸化物多孔体とピラードクレイとの、焼成によるB. E. T. 表面積の変化を示すグラフである。

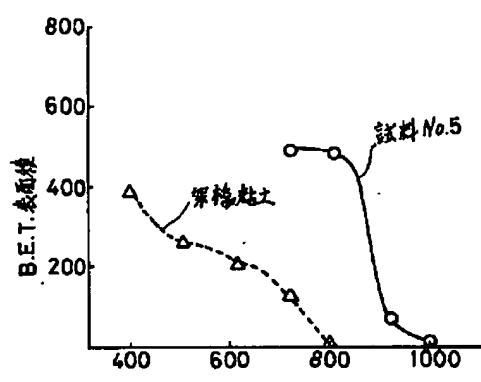
【図1】



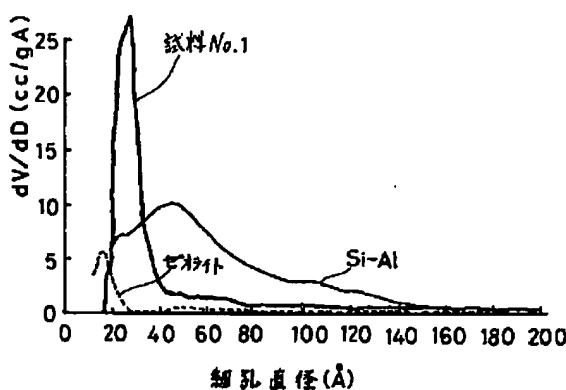
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 加藤 忠蔵

東京都新宿区大久保3丁目4番1号 早稲
田大学理工学部内

(72)発明者 黒田 一幸

東京都新宿区大久保3丁目4番1号 早稲
田大学理工学部内